

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-313522

(43)Date of publication of application : 19.12.1989

(51)Int.Cl. C08G 63/08

(21)Application number : 01-104793

(71)Applicant : S C JOHNSON & SON INC

(22)Date of filing : 26.04.1989

(72)Inventor : KESSLER LISA M
SCHOLSKY KEVIN M
STACKMAN ROBERT W

(30)Priority

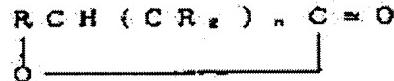
Priority number : 88 186515 Priority date : 26.04.1988 Priority country : US

(54) CATALYTIC BULK PRODUCTION OF CYCLIC ESTER-MODIFIED ACRYLIC POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To perform a quick reaction at a low temperature so as not to have a bad influence on the film characteristic of a hardened matter, by using a Lewis acid catalyst without a solvent in the modification of a hydroxyl group-containing acrylic polymer with a cyclic ester.

CONSTITUTION: A polymer of ethylenic unsaturated monomer having hydroxyl group in the polymer frame, for example, a polymer of hydroxyethyl acrylate and a cyclic ester represented by the formula (at least one R is H, and the remainder is H, an alkyl, cycloalkyl, alkoxy, or aromatic monocyclic hydrocarbon group; and n>1, preferably 4), for example, E-caprolactone are reacted under the presence of a Lewis acid catalyst selected from BF₃, etherate, tetrabutyl titanate, zinc chloride, stannous chloride, aluminum isopropoxide, and zinc sulfide with no solvent at 100–300°C, preferably 215–222°C for 1 minute–6 hours. The quantity of the cyclic ester used is 0.1–10 moles per mole of hydroxyl group of the polymer, preferably 0.5–5 moles.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(11) 特許出願公開

(12) 公開特許公報 (A)

平1-313522

(5) Int. Cl.⁴
C 08 G 63/08識別記号
N L Z府内整理番号
6904-4 J

(4) 公開 平成1年(1989)12月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

(5) 発明の名称 環状エステル修飾アクリル系ポリマーの触媒塊状製造方法

(2) 特願 平1-104793

(2) 出願 平1(1989)4月26日

(7) 優先権主張 (3) 1988年4月26日 (3) 米国(U S) (3) 186,515

(7) 発明者 リサ エム. ケスラー アメリカ合衆国. 53211 ウィスコンシン, ミルウォーキー, ノース ブロスペクト 2582

(7) 発明者 ケヴィン エム. ショルスキイ アメリカ合衆国. 53177 ウィスコンシン, スターテヴァント, ルイス ソレンセン ロード 12240

(7) 発明者 ロバート ダヴリュ. スタツクマン アメリカ合衆国. 53402 ウィスコンシン, ラシン, ノースウッド ドライヴ 100

(7) 出願人 エス. シー. ジョンソン アンド サン, インコーポレーテッド アメリカ合衆国. 53403 ウィスコンシン, ラシン, ハウストリート 1525

(7) 代理人 弁理士 岡部 正夫 外7名

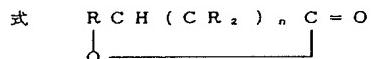
明細書

1. 発明の名称

環状エステル修飾アクリル系ポリマーの触媒塊状製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 100°C乃至300°Cの温度で、約1分以下乃至6時間の間、BF₃・エテラート、テトラ・ブチル・チタナート、塩化亜鉛、塩化第一錫、アルミニウムイソプロピキシド、酢酸亜鉛及びその混合物からなる群より選択されたルイス酸触媒の存在下において、少なくとも1個のエチレン系不飽和モノマーの重合によって得られたポリマー成分（該ポリマー成分は、ポリマーの骨格上に水酸基官能性を有する）を、



(式中、nは少なくとも1であり、少なくとも1個のRは水素であり、そして残余のRは水素、アルキル、シクロアルキル、アルコ

キシあるいは芳香族性单環式炭化水素基である)の環状エステルと反応させ、該環状エステル成分が、該ポリマー成分上の水酸基1モル当り0.1モル乃至10モルの量で存在し、且つ反応条件下においてポリマー成分と実質的に混合性であるものより選択され、そして該方法が溶剤を使用せずに行われる事を特徴とする塊状反応方法。

特開平1-313522(2)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、環状エステル修飾ポリマーを製造する触媒塊状製造方法及び製造されたポリマーに関するものである。さらに詳細には、本発明はラクトン、ラクチドなどのような環状エステルと、ポリマーの骨格部に水酸基官能性を有する付加ポリマーとの反応に関するものである。この方法は、固形分100%のポリマー、即ち無溶剤で行なわれる。

ヒドロキシルアクリレートの様な水酸基含有ビニルモノマーと、ラクトン類との反応にもとづくポリマーは知られている。それらの良好なフィルム形成性とその他の特性などによって、これらのポリマーは非常に広く産業界で受け入れられつつある。特に、サンプソン等による米国特許第3,892,714号は、ラクトンと反応させたヒドロキシ共重合体およびその後のポリイソシアネートとの架橋について開示している。本特許の開示によれば、水酸基を含む少なくとも1種のエチレン系不飽和モノマーを、溶剤の存在下で重合させ

基含有アクリルポリマーを、溶剤と、ジブチル錫オキサイド触媒との存在下で、ラクトンと反応させている。

アルジンガー等による、米国特許第4,368,320号は、エブシロン・カプロラクトンで修飾された水酸基を含むアクリルあるいはメタクリル樹脂を開示している。本樹脂の生成の第1段階としてヒドロキシアルキルアクリレートあるいはメタクリレートとエブシロン・カプロラクトンとの付加物が生成され、ついで第2段階において、この中間生成物はさらにアクリル酸あるいはメタクリル酸エステル、及び適切なワニス溶剤中で任意に芳香族ビニルと共に重合される。

ウェバー、Jr. 等による米国特許第4,504,635号は、例えばヒドロキシエチルアクリレートとラクトンとから生成されるモノマーの製造方法を開示している。このモノマーは触媒と溶剤の存在下で、例えばジアクリレート及び任意に別のラクトンと更に反応される。

上記の開示されたもののすべてによれば、反応

ている。好ましくは溶剤は水酸基を含まないものであるべきである。その後、触媒及び溶剤の存在下で、得られたヒドロキシ含有ポリマーとラクトンとを反応させる。

フィスク等による米国特許第4,082,816号は、少なくとも1種のモノマーがカルボキシル基、あるいは水酸基を含んでいるビニルモノマーの混合物とカプロラクトンとの重合によって得られるカプロラクトン修飾のアクリルポリマーを開示している。この反応は溶剤の存在、及びルイス酸触媒と遊離ラジカル触媒との存在下で行なわれる。

ジャーナル オブ コatings 技術 (Journal of Coatings Technology) の第54巻、1982年10月、第693号第77頁は、テオードール等(Theodore)による「ハイソリッド型コーティング用のアクリルポリマーの改良」と題する文献中で、ヒドロキシルアクリルポリマーと、エブシロン・カプロラクトンとの反応について開示している。この文献によれば、水酸

生成物は溶剤と触媒との存在下で生成される。例えばコーティング組成物に用いられるタイプの架橋熱硬化樹脂の生成の場合には、それらの製品が使用される前に溶剤を除去する事が、しばしば必要となる。さらに、製品が溶剤媒体中で製造されるので、ポリマー生成工程に使用される装置は相対的に複雑なものとなる。それ故、もし可能ならば、塊状でポリマーを製造することは大きな利点である。

本願と同一譲受人の所有になる関連する同時係属出願のキャサリーン ジェイ ピクスラー、リザ エム ケッセラー、ケビン エム シュコルスキー及びロバート ダブリュー スタックマンの「触媒を用いない環状のエステル・修飾ポリマーの塊状製造方法」と題する出願では、触媒の非存在下における環状のエステル・修飾のポリマーを生成する塊状反応方法が記載されている。この出願の製品は、先行技術の触媒を用いて溶剤の存在下で生産されるポリマーについての特徴を誇張している。しかし、触媒の不存在下での反応で

特開平1-313522(3)

は、これに対してはほとんどの出願の実体は相対的に遅く、使用される成分によるが、約300°Cまでの温度が要求される。したがって、もし、反応速度が増大され、より低い温度においても反応速度が増加される事ができるならば、本発明の製品を含むコーティング用組成物のフィルム・形成特性が、イオン性の種の存在によって悪影響を受ける事なく達成されるという利点が得られるであろう。

本発明によれば、独特のフィルム・形成成分が、水酸基含有ビニルポリマー、例えばアクリルポリオールと、環状エステルとの選ばれた触媒を用いる固形分100%の状態で行なわれる反応によって生成される事が見出された。選択された触媒は、反応が触媒なしで行なわれる場合よりも低温かつ速い反応速度で反応を進行させる。おどろくべき事に、BF₃エテラート、テトラブチルチタナート、塩化亜鉛、塩化第一錫、アルミニウム・イソプロポキシド、酢酸亜鉛、及びこれらの混合物の如きルイス酸触媒が、フィルム形成組成

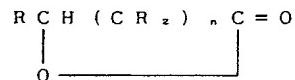
物にもとづく然硬化性樹脂のフィルム特性に悪影響を与えない。

とくに、反応性の水酸基反応基をポリマーの骨格上に有するアクリレートポリマーのようなビニールポリマーが、塊状で約180°Cから250°Cの範囲の温度に加熱され、エブリソン・カブロラクトンのような環状エステルがバッチ式あるいは一定期間にわたって滴下される。反応時間は、反応温度、添加される環状エステルの量及びプレカーバー樹脂の熔融粘度によって、約1分未満から約4時間まで変動する。反応は、ゲルの形成なく円滑に進行して、環状修飾の水酸基部分を含むポリマーを生成する。アクリレート官能性は、ポリマー組成物に硬い炭化水素骨格を与えることができ、これは例えばメラミンあるいはポリイソシアネートと架橋した場合に得られる硬度値を増加させる。エブリソン・カブロラクトンのような環状エステルは、主鎖から離れた末端水酸基を有する柔軟性のある側鎖を与える。この結果、硬い非柔軟性のユニットと、ソフトな柔軟性の側鎖との両

者の独特的な組合せを有するオリゴマーを生ずる。塊状で、すなわち溶剤の存在しない条件下で、選択された触媒の存在下においてこの製品を製造するこの独特的な組合せは、溶剤を利用した場合よりも優れた方法を提供する。触媒の存在しない場合と比較して、より低い反応温度と、より速い反応時間となるので、本発明の新規な樹脂成分にもとづくフィルム・形成性製品は、実質的に着色がない。さらに反応物の容量を増加させる溶剤を使用しないので、多様な反応器を用いる事が可能である。

特に本発明は、塊状反応方法に関し、その方法は、100°C乃至300°Cの温度において、約1分以下乃至6時間の間、BF₃エテラート、テトラ・ブチル・チタナート、塩化亜鉛、塩化第一錫、アルミニウム・イソプロポキシド、酢酸亜鉛およびこれらの混合物からなる群より選択されたルイス酸触媒の存在下において、少なくとも1種のエチレン系不飽和モノマーの重合によって得られたポリマー成分（該ポリマー成分はポリマーの

骨格上に水酸基官能性を有する）を、
次式



（式中、nは少なくとも1であり、少なくとも1個のRは水素であり、そして残余のRは水素、アルキル、シクロアルキル、アルコキシまたは芳香族性单環式炭化水素基である）の環状エステル成分と反応させることを特徴とする。そして、該環状エステル成分は、該ポリマー成分上の水酸基1モル当たり0.1～1.0モルの量で存在し且つ反応条件下においてポリマー成分と実質的に混合性であるものより選択され、そして該反応が溶剤を使用せずに実施されることを特徴とする。

上記のように、本願発明は、ポリマーの骨格上に反応性ヒドロキシル官能性を有するポリアクリレートの如きビニルポリマー成分と、イブリソン・カブロラクトンの如き適当な相溶性環状エステルとを提供し；そして該ポリマー成分と該ラク

特開平1-313522(4)

トン成分とを、塊状において、BF₃エテラート、テトラブチル・チタナート、塩化亜鉛、塩化第一錫、アルミニウムイソプロポキシド、酢酸亜鉛およびこれらの混合物の如きルイス酸の存在下において反応を行なって、溶媒の存在下におけるポリマー成分と環状エステルとの反応によっては得られない特性を有する反応生成物を提供することを特徴とする。本発明のポリマー組成物の調製のための方法は、種々の反応器を用いて、バッチ、半バッヂ、あるいは連続運転のいづれによっても実施する事ができる。

本発明のポリマー成分は、環状エステル成分と反応するために、ポリマーの骨格に沿って存在する水酸基官能性を含有する事が臨界的である。本発明に従って用いる事ができる付加ポリマーは、本願と同一の譲受人の所有になる米国特許第4,414,370号、第4,529,787号及び第4,546,160号に開示されていて、それらの開示をここに参照文献として組み入れる。さらに、詳しくは米国特許第4,414,370号は、低い重量平均分子量と、比

較的高い数平均分子量とを有する塊状熱開始反応によって作られたスチレンとアクリル酸との共重合体を開示している。この方法は、比較的高い芳香族含有量を有する樹脂を生成し、これらの樹脂を特にハイソリッド型コーティングへの使用に好適なものとしている。

米国特許第4,529,797号は、塊状開始反応方法で製造される芳香族／アクリレートポリマーについて開示していて、この反応方法は低溶剤レベルの存在下において重合開始剤を使用して、狭い分子量分布と低い発色團含量とを有するポリマーを製造している。これらのポリマーは約500乃至6000の数平均分子量、約2.5以下の多分散数及び約4.5以下の分散指数を有する。このポリマーは、その低い発色團含量の故に、特に床磨き用を含む保護コーティングに有用である。

米国特許第4,546,160号は、約1000乃至約2500の数平均分子量、約3以下の多分散数、約5までの分散指数及び低い発色團含量を有するポリマーの製造に関する連続塊状重合反応方法を開示している。

前述の特許の反応方法において有用なモノマー成分が本発明において必須である水酸基官能性を与えるように選択される事が必要であることは明らかであろう。

本発明によって用いる事のできるポリマーは、前述の特許に記載されているそれらの加えて、1分子あたりただ1個のエチレン系不飽和反応部を有するモノマー類と水酸基官能性を与えるであろう少なくとも1種のモノマーとの溶液反応で得られるホモポリマー及びコポリマーを含む。

本発明のポリマーを製造するための水酸基を含むモノマーとして好ましいものは、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、6-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、6-ヒドロキシエチルメタクリレートなどである。本発明によって用い得るモノマーは、水酸基官能性を有し

ないものでも良いが、少なくとも環状エステルとの反応用にポリマーの骨格上に、必要な水酸基官能性を提供するための少なくとも1種のモノマーが存在しなければならない事は理解されるべきである。水酸基官能性を含むモノマーは、ポリマーを形成する全モノマーに対して約0.1乃至100%そして好ましくは10%乃至40%含まれることができる。

ここで用いられる事のできる、水酸基のない変形モノマーには、(メタ)クリレートエステル、例えばメチルメタクリレート、エチル(メタ)クリレート、n-ブロビル(メタ)クリレート、n-ブチル(メタ)クリレート、イソブロビル(メタ)クリレート、イソブチル(メタ)クリレート、n-アミル(メタ)クリレート、n-ヘキシリル(メタ)クリレート、イソアミル(メタ)クリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)クリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)クリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)クリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)

特開平1-313522(5)

クリレート、ターシャリーブチルアミノエチル（メタ）クリレート、2-スルホエチル（メタ）クリレート、トリフルオロエチル（メタ）クリレート、ベンジル（メタ）クリレート、2-ノーブトキシエチル（メタ）クリレート、2-クロロエチル（メタ）クリレート、セカンダリーブチル（メタ）クリレート、ターシャリーブチル（メタ）クリレート、2-エチルブチル（メタ）クリレート、シンナミル（メタ）クリレート、シクロヘキシル（メタ）クリレート、シクロベンチル（メタ）クリレート、2-エトキシエチル（メタ）クリレート、フルフリル（メタ）クリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）クリレート、3-メトキシブチル（メタ）クリレート、2-メトキシブチル（メタ）クリレート、2-ニトロ-2-メチルプロピル（メタ）クリレート、ノーオクテル（メタ）クリレート、2-エチルヘキシル（メタ）クリレート、2-フェノキシエチル（メタ）クリレート、2-フェニルエチル（メタ）クリレート、フェニル（メタ）クリレー

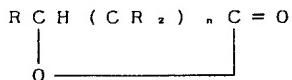
ト、プロバルギル（メタ）クリレート、テトラヒドロピラニル（メタ）クリレートなどがあげられる。ここで用いたアクリルあるいはアクリレートの前の括弧内の「メタ」は、メタクリルあるいはアクリルの化合物のいずれかを示すために用いたものである。使用することのできる水酸基のない他のモノマーには、例えばビニルアセテート、ビニルビリジン、ビニルビロリドン、メチルクロトネートなどのエチレン系モノマーが含まれる。

本発明による有用な他の付加ポリマーには、ポリ（ビニルアルコール）及びヒドロキシル官能性を与えるため、カルボキシル基がモノエボキサイドで末端をキャップされたカルボキシル基を含有する付加ポリマーを含む。

本発明の環状エステル成分

本発明で用いられる環状エステルは、どのような環状エステルあるいは環状エステルの組合せでもよいが、好ましくは、開環反応が行なわれるで

あろう環中に、4個ないしそれ以上の炭素原子を有するものである。特に、本発明の方法で使用される環状エステルは、好ましくは一般式



を有するものである。

ここで、nは少なくとも1であり、少なくとも1個のRは水素であり、残余のRは、水素、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、あるいは単環の芳香族炭化水素基である。nが4で、すべてのRが水素である非置換のエプシロン・カブロラクトンは、もっとも好ましいものである。置換されているエプシロン・カブロラクトンも、ここでの使用が推しよされるが、例えばモノメチル、モノエチル、モノブロビル、モノイソブロビルなど、モノドデシルエプシロン-カブロラクトンまでの種々のモノアルキルエプシロン・カブロラクトン類：2個のアルキル基が同一かあるいは異なる炭素原子上で置換されているが、エプシ

ロン炭素上で両者が置換されてはいないジアルキルエプシロン・カブロラクト：環状エステル環中の2個あるいは3個の炭素原子が置換されているが、エプシロン炭素原子は置換されていないトリアルキルエプシロン・カブロラクトン類：例えばメトキシ及びエトキシエプシロン・カブロラクトンのようなアルコキシエプシロン・カブロラクトン類：例えばシクロヘキシル、フェニル及びベンジルエプシロン・カブロラクトンのような、シクロアルキル、アリール、及びアラールキルエプシロン・カブロラクトン類などである。

少なくとも1個の開環可能な内部エステル結合を有する有用な他の環状エステルとしては、ガムマーブチロラクトン、ガムマーバレロラクトン、エチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、2,2-ジメチル-4-フェニル-1,3-ジオキソラン-5-オン、アルファ-n-ブロビル-デルタ-バレロラクトン、デルタ、デルタ-ジメチル-デルタ-バレロラクトン、3-エチル-1,4-ジオキサン-2-オン、3,3,6-

特開平1-313522(6)

－トリメチル－1，4－ジオキサン－2－オン、テトラメチルグリコライド、テトラフェニルグリコライド、3－オキサエブシロン－カプロラクトン、ベータ－プロピオラクトン、アルファ、アルファ－ビス（クロロメチル）プロピオラクトン、ベータ－ブチロラクトン、ビバロラクトン（PVL）、チオ－ブチロラクトン（TBL）、デルタ－バレロラクトン（DVL）、アルファ、ベータ、ガンマ－トリメトキシ－デルタ－バレロラクトン、1，4－ジチアノ－2，5－ジオン、トリメチレンカーボネート、ネオベンチルカーボネート、エチレンオキザレート、ベータ－メチル－エブシロン－イソプロビル－エブシロン－カプロラクトン、プロピレンオキザレート、4－ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸のラクトン、シージサリシライド、ジ－ロー－クレソタイト、及びトリサルシライド、及び上記の混合物などがあげられる。少なくとも1個の開環可能な内部エステル結合を有する環状エステル分子として好ましいものは、ガンマ－ブチロラクトン、デルタ－バレ

ラクトン、ビバロラクトン、チオ－ブチロラクトン、ベータ－ブチロラクトン、エブシロン－カプロラクトン及びこれらの混合物である。

選択された触媒

前述したとおり、ここで用いられる触媒は、BF₃・エテラート、テトラブチルチタナート、塩化亜鉛、塩化第一錫、アルミニウム・イソプロポキシド、酢酸亜鉛などのルイス酸触媒及びこれらの混合物である。驚くべき事に、これらの選択された触媒は、反応速度を増加し且つ低温を可能とするが、メラミンなどの架橋剤を用いた場合に本発明の製品にもとづく製品のフィルム特性に悪影響を与えない事が見出された。低温におけるより短い反応時間は、望ましくない分子内のエステル化反応及び着色体の生成を防止する。さらに、選択された触媒は、ポリマーと環状エステル成分とを組合せた重量に対し、0.05～1.0%重量の範囲内で用いる場合には有害なイオン性の種を生成しない。触媒の高範囲の触媒も実質的に反応速度に影響を与えず、あるいは有害な影響をも

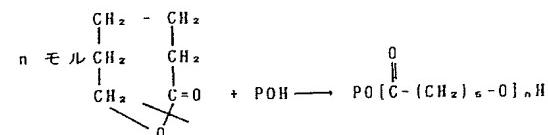
たらさないであろう事が知られた。低レベルの触媒の低い範囲のものは、反応速度に著しい変化を与えないかまたは反応温度の低下を来たさないであろう。適切な触媒のレベルは、ポリマーと環状エステル成分との組合せたものに対して、重量で約0.0001～1.0%である。

ポリマーとラクトン成分との反応

ポリマー成分と環状エステル成分との反応は、塊状で約100℃から300℃、好ましくは約215℃から222℃の温度で行なわれる。選択される温度は、ポリマー成分の分解温度によって決定されるであろう。反応が無溶剤の塊状で行なわれるので、ポリマー成分と環状エステル成分とは、それらが熔融状態では完全に相混和性であるか、あるいは反応時に速やかに相混和性となるようを選択される事が必要である。ポリマー成分と環状エステル成分とが、非混和性である場合には、均一な反応生成物は得られないであろう。

ポリマー成分の水酸基と環状エステルとの反応は、-C=O及び-O-の間での環状エステルの

開環によって、水あるいはその他の副生物の生成なしにポリマー成分への環状エステルの付加による。例えば、エブシロン・カプロラクトンと水酸基成分との反応は、下記のとおりである（式中、Pはポリマー部分である）：



この反応条件下では、環状エステル成分の一部のホモ・ポリメリゼーションが行なわれる可能性のある事は理解されるべきである。したがって、環状エスエルは、ポリマー成分上の水酸基のモル当り、約0.1から10モルの量で、最適の量としてはポリマー成分上の水酸基のモル当り、約0.5から5モルの量で存在することができる。ポリマー成分と環状エステルとの反応の速度および反応の程度を管理し目的を達成するために、反応温度は上記の範囲の中で変えることができる。

特開平1-313522(7)

環状エステルの量の変動は、最終的に硬化されたフィルムの柔軟性と固さとに影響を与える。触媒レベルの変動は、所定の温度において反応速度に影響するであろう。反応が塊状で行なわれる所以、重合工程で使用される装置は、実質的にいろいろ変りうる。したがって、用いられる反応器はバッチ式、半バッチ式あるいは連続操作用に設計することができ、また反応温度などによって、グラスライニング反応器、スクリュー型反応器、加圧反応器などとすることが可能である。溶剤が存在しないので、溶剤の存在下で用いられる反応器と比較して、反応器はより小さくより簡単なものとする事ができる。そして、実質的により低圧で操作可能である。

ポリマー成分と環状エステルとの縮合生成物の使用

本発明の方法によって生成される組成物は重合組成物であり、その分子量と架橋能とはポリマーと環状エステルとの選択及び反応時間によ

って管理する事ができる。この組成物は分子上有反応性の水酸基を有し、これはメラミン、ポリイソシアネート、アミノ縮合物などの市販の架橋剤と組成物とを架橋させる。製品が塊状で生成されるので、使用に先立って反応生成物から溶剤を除去する必要はない。さらに、用いられる選択された触媒は、着色またはその他の組成物の特性に悪影響を及ぼすことはない。従って、この組成物は装飾用フィニッショ、自動車塗装などのような特定の適用場面に使用することができます。本発明の製品は、液状及び粉体の保護コーティングペインキのバインダー、グラフィックアート用インク、接着剤、床磨き用成分、プラスチックの添加剤、色素分散樹脂、強化あるいはコンポジットプラスチック剤用の硬化剤、反応射出成形システムにおける成分などの製造において、すぐれた適用性を有している。製品は、組成物中に含まれる高度の水酸基官能性によって、特定の要望に注文生産されうる。

一般的な用語を用いて本発明を記載し、さらに本発明を説明するために、以下により詳細な実施例を述べる。部及び百分率は特に指示しない限り重量によるものである。

実施例1

この実施例においては、ポリマー成分は、ステレン33%、ヒドロキシエチルメタクリレート33%及び2-エチルヘキシルアクリレート34%を含有する付加共重合体である。この共重合体のヒドロキシル価は142である。環状ポリエステル成分はエブシロンカプロラクトンである。触媒は塩化亜鉛である。

220.7gのポリマー成分を、4つ口の丸底フラスコに仕込む。中央の口には攪拌機を固定し、1つの側口には窒素ガス導入口を固定し、1つの側口には温度計を固定する。最後の側口には、物質を添加し得るように、取り外しのできるすりガラス製ストッパーを固定する。ポリマー成分を、この系が完全に液状となるまで攪拌しながら

215°Cの温度に加热する。その後、側口からすりガラス製ストッパーを取り外し、温度を約215°Cに維持しながら、71.3gのエブシロン・カプロラクトンをゆっくり加え、ついで0.209gの塩化亜鉛触媒を加える。反応温度を215°Cに維持し、さらに30分間反応させる。ガスクロマトグラフ(GC)によれば、ラクトンの98.5%の変換がみられる。ついでポリマーを、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で分析し、1900の数平均分子量(Mn)、4900の重量平均分子量(Mw)、4460の沈降分子量(Mz)、及びMw/Mn=2.62の多分散度とMz/Mn=6.14の相対値を有する事を見出した。

実施例2

本実施例2では、実施例1と同様の方法が用いられた。実施例1のポリマー成分の250.0gが使用された。エブシロン・カプロラクトンの77.0gが用いられ、塩化第1錫の0.253gが用いられた。反応温度も215°Cであった。

特開平1-313522(8)

5分の反応時間後、GCによる分析でラクトンの99.2%が変換された。ポリマーの分子量分布は以下のとおりである： $M_n = 1770$ 、 $M_w = 3690$ 、 $M_z = 7100$ 、 $M_w/M_n = 2.16$ 及び $M_z/M_n = 4.16$ 。

実施例3

本実施例3では、実施例1と同様の方法が用いられた。実施例1のポリマー成分の279.4gが使用された。エブシロン・カプロラクトンの85.5gが用いられ、アルミニウムイソプロピオキシド触媒の0.306gが用いられた。30分の反応時間後、GCによる分析で、ラクトンの98.4%が変換された。ポリマーの分子量分布は以下の通りである： $M_n = 1700$ 、 $M_w = 3730$ 、 $M_z = 7830$ 、 $M_w/M_n = 2.10$ 及び $M_z/M_n = 4.42$ 。

実施例4

本実施例では、実施例1と同様の方法が用いられた。実施例1のポリマー成分の217.0gが使用された。エブシロン・カプロラクトンの64.8

2.09、 $M_z/M_n = 3.96$ 。

実施例6

本実施例6では、実施例1と同様の方法が用いられた。ポリマー成分は以下の組成を有する：スチレン19.0、アルファメチルスチレン3.0、メチルメタクリレート39.0、及びヒドロキシエチルメタクリレート39.0。202.0gのポリマー成分が使用された。エブシロン・カプロラクトンの72.4g及びテトラブチルメタン酸エステルの0.021gが用いられた。反応温度は215°Cであった。5分の反応時間後、GCによる分析でラクトンの98.4%が変換された。ポリマーの分子量分布は以下の通りである： $M_n = 3830$ 、 $M_w = 25930$ 、 $M_z = 57040$ 、 $M_w/M_n = 6.71$ 、 $M_z/M_n = 14.81$ 。

実施例7

本実施例7では、実施例1と同様の方法が用いられた。実施例6に記載したポリマー成分の212.8gが用いられた。エブシロン・カプロ

g及びBF₃・エテラートの0.190gが用いられた。反応温度は215°Cであった。30分の反応時間後、GCによる分析でラクトンの97.8%が変換された。ポリマーの分子量分布は以下の通りである： $M_n = 1940$ 、 $M_w = 5590$ 、 $M_z = 17070$ 、 $M_w/M_n = 2.88$ 及び $M_z/M_n = 8.81$ 。

実施例5

本実施例5では、実施例1と同様の方法が用いられた。ポリマー成分は、以下の組成を有する：スチレン16.5、メチルメタクリレート21.5、ブチルアクリレート30.0、及びヒドロキシエチルメタクリレート32.0、155.0gのポリマー成分が使用された。エブシロン・カプロラクトンの97.7gと酢酸亜鉛の0.223gとが用いられた。反応温度は215°Cであった。30分の反応時間後、GCによる分析で、ラクトンの97.4%が変換された。ポリマーの分子量分布は下記の通りである： $M_n = 1960$ 、 $M_w = 4110$ 、 $M_z = 7480$ 、 $M_w/M_n =$

ラクトンの77.3gと、塩化亜鉛の0.101gとが添加された。反応温度は215°Cであった。30分の反応時間後、GCによる分析で、ラクトンの97.9%が変換された。ポリマーの分子量分布は以下の通りである： $M_n = 4700$ 、 $M_w = 22200$ 、 $M_z = 44040$ 、 $M_w/M_n = 4.73$ 、 $M_z/M_n = 9.36$ 。

実施例8

本実施例8では、実施例1と同様に方法が用いられた。実施例6に記載したポリマー成分の405.3gが用いられた。エブシロン・カプロラクトンの145.9gと塩化第1錫の0.238gとが用いられた。反応温度は215°Cであった。5分後、GCによる分析でラクトンの99.1%が変換された。ポリマーの分子量分布は以下の通りである： $M_n = 4770$ 、 $M_w = 22400$ 、 $M_z = 44340$ 、 $M_w/M_n = 4.70$ 及び $M_z/M_n = 9.28$ 。

実施例9

本実施例においては、ポリマー成分は、ヒドロ

特開平1-313522(9)

キシエチルメタクリレート 33%、2-エチルヘキシリアルアクリレート 34%、ステレン 33% を含有する反応性水酸基含有付加共重合体である。共重合体は 142 のヒドロキシル値を有する。ラクトン成分は、デルターバレロラクトン (DVL) である。触媒は三フッ化ホウ素エテラートである。72.3 g のポリマー成分と、18.4 g の DVL を 4 口の丸底フラスコに仕込み、中央の口には攪拌機を固定し、一つの側口には窒素ガス導入口と温度計とを、また一つの側口には還流冷却器を固定する。最後の口には、分析用の試料を採取し得るように、取りはずし可能なすりガラス製のストップバーを固定する。この混合物を、ポリマー成分が完全に液状となるまで攪拌しながら 220°C の温度に加熱する。ついで、150 分間反応を行なう。得られたポリマー組成物をフラスコから取り出し、ガスクロマトグラフ (GC) と、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で分析する。DVL の 62.6% が 150 分間の反応時間の後に変換される。このポリマーは 1910 の数

平均分子量 (M_n)、11500 の重量平均分子量 (M_w)、46000 の沈降値分子量 (M_z)、6.0 の多分散数 (M_w/M_n) 及び 24.1 の相対値 (M_z/M_n) を有する。

実施例 1-0

本実施例においては、実施例 9 で用いられたポリマーを用いる。ラクトン成分は、ベータ・ブチロラクトン (BBL) である。触媒は三フッ化ホウ素エテラートである。72.3 g のポリマー成分と、15.8 g の BBL を、実施例 1 に記載した反応器に仕込み、攪拌し、続いて三フッ化ホウ素エテラートの 0.063 g を添加する。この混合物を、ポリマー成分が完全に液状になるまで、攪拌しながら、220°C の温度に加熱する。ついで 15 分間反応を行なう。得られたポリマー成分をフラスコから取り出し、ガスクロマトグラフ (GC) 及びゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で分析する。BBL の 100% が 30 分の反応時間の後に変換される。このポリマーは、1390 の数平均分子量 (M_n)、3200 の重

量平均分子量 (M_w)、8000 の沈降値分子量 (M_z)、2.3 の多分散数 (M_w/M_n) 及び 5.8 の相対値 (M_z/M_n) を有する。

実施例 1-1

本実施例においては、ポリマーは、実施例 9 で用いられたポリマーを用いる。ラクトン成分は、ビバロラクトン (PVL) である。触媒は三フッ化ホウ素エテラートである。72.3 g のポリマー成分と、18.4 g の PVL を実施例 1 に記載した反応器に仕込み、攪拌し、続いて三フッ化ホウ素エテラートの 0.063 g を添加する。この混合物をポリマー成分が完全に液状となるまで、攪拌しながら 220°C の温度に加熱する。ついで 30 分間反応を行なう。得られたポリマーをフラスコから取り出し、ガスクロマトグラフ (GC) とゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で分析する。PVL の 98.9% は、30 分間の反応時間の後に変換される。このポリマーは 1600 の数平均分子量 (M_n)、4900 の重量平均分子量 (M_w)、15500 の沈降値分子量 (M_z)、

3.1 の多分散数 (M_w/M_n) 及び 9.9 の相対値 (M_z/M_n) を有する。

実施例 1-2

本実施例においては、ポリマー成分は、75% 加水分解ポリ (ビニルアルコール) である。ラクトン成分は、エブシロン・カプロラクトン (CAP) である。35 g のポリマー成分と、76.9 g の CAP を 4 口の丸底フラスコに仕込み、攪拌し、続いて三フッ化ホウ素エテラートを添加する。中央の口には攪拌器を固定し、一つの側口には窒素ガスの導入口と温度計とを、また、一つの側口には還流冷却器を固定する。最後の口には、分析用の試料の採取を得るために、取りはずし可能なすりガラス製のストップバーを固定する。この混合物を、ポリマー成分が完全に液状となるまで攪拌しながら 220°C の温度に加熱する。ついで 30 分間反応を行なう。得られたポリマー成分の分析は、ラクトン成分が実質的に完全に変換されていることを決定した。

実施例 1-3

特開平1-313522(10)

実施例7で作られたポリオールポリマーの25.0 gを、17.8 gのメチルアミルケトンに溶解させ、以下のようにして熱硬化性フィルムを調製した。ポリマーを含有する溶液に4.39 gのメラミンを、約0.146 gのバラ・トルエンスルホン酸と共に添加した。メラミンはポリマー硬化剤として、また酸は触媒後して機能する。約60分の混合後に、冷間圧延のスチール下地にポリマーを塗布し、ついで150℃の温度で、15分間焼付けた。この焼付け工程中に、硬化樹脂中に存在するすべての溶剤は実質的に取り除かれ、これによって約0.03mm(約1.5 mil)の厚さを有するフィルムが形成された。このようなフィルムは、約672cm/kg(120インチ/ポンド)の逆衝撃性(reverse-impact resistance)、126のケーニッヒ硬度及び鉛筆硬度2Hを示した。

[ASTM試験方法、D-2794-84およびD3363-74参照]

実施例14

実施例8にしたがって製造されたポリオールボ

リマーの25.0gを、実施例9に記載されているように、熱硬化性フィルム中に製剤した。最終のメラミン硬化フィルムは、約537cm/kg(96インチ/ポンド)の逆衝撃抵抗性、約627cm/kg(112インチ/ポンド)の直接衝撃性、123のケーニッヒ硬度及び2Hの鉛筆硬度を示した。

本実施例において使用されたポリマーは、ポリマーが水酸基の官能性という要求される臨界的な特性を有している限り、他のポリマーで置き換えることができる。さらに本実施例の環状エステル成分は、上記の第16-20頁に定義されている特性を有する他の環状エステルで置き換えることができる。触媒は、選択された群の触媒の他のもので置き換えることができる。ポリマー、ラクトン成分及び触媒についての適切な選択によって、製品は、特別の適用に対する特性を有するようになしに応じて調製することができる。

当業者には明らかなように、上記の範囲内で種々の修飾を行なうことができる。当業者の能力の

範囲内であるこれらの修飾は、本発明の一部分を形成し、請求項に包括されるものである。